

Barrier paper or cardboard, useful for packaging**Patent number:** DE4445193**Publication date:** 1995-07-06**Inventor:****Applicant:** RENKER GMBH & CO KG (DE)**Classification:****- international:** D21H19/82; D21H19/08; D21H19/58; C08F210/02; C08F220/06; C08F212/08; C08F220/18; C08F218/08; C08F216/06; B32B27/10; B32B27/28; B32B15/08; C08F212/08; C08F220/18; C08F236/06; C08F220/44**- european:** C08F210/02; D21H19/08; D21H19/20; D21H19/58; D21H19/82**Application number:** DE19944445193 19941217**Priority number(s):** DE19944445193 19941217; DE19934344429 19931224**Report a data error here****Abstract of DE4445193**

Coated paper-cardboard with a low gas permeability (I) comprises base paper or cardboard coated on one side with (a) 3-20 g/m² film-forming polymer, (b) a deposited layer of metal and/or metal oxide 10-200 nm thick and (c) 20-0.02 (pref. 15-0.05) g/m² film-forming polymer as the outer layer, with the barrier layers consisting of film-forming polymers other than PVC, PVDC, copolymers thereof or ethylene homopolymer. Layers (a) and (c) both contain one or more copolymers or graft copolymers of ethylene and comonomers (II) with alpha, beta -ethylenic bonds and carboxyl gps., or carboxylated styrene/acrylate copolymer, or carboxylated or noncarboxylated acrylate polymer or mixts. thereof as main components, with the COOH gps. not in the salt form.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 44 45 193 C 2

21 Aktenzeichen: P 44 45 193.8-45
22 Anmeldetag: 17. 12. 94
43 Offenlegungstag: 6. 7. 95
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 1. 97

51 Int. Cl. 8:
D 21 H 19/82

D 21 H 19/08
D 21 H 19/58
C 08 F 210/02
C 08 F 220/08
C 08 F 212/08
C 08 F 220/18
C 08 F 218/08
C 08 F 218/06
B 32 B 27/10
B 32 B 27/28
B 32 B 15/08

DE 44 45 193 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Innere Priorität: 32 33 31

24.12.93 DE 43 44 429.8

73 Patentinhaber:

Renker GmbH & Co KG, 52355 Düren, DE

74 Vertreter:

Patentanwälte Dr. Sternagel, Dr. Fielscher, Dr.
Dörries, 51465 Bergisch Gladbach

72 Erfinder:

Niemöller, Axel, Dr., 52355 Düren, DE; Schneiderat,
Georg, 76593 Gernsbach, DE; Weiss, Johannes,
Dr.rer.nat., 79194 Heuweiler, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	30 24 259 C2
DE	15 46 441 C3
DE	40 26 040 A1
DE-OS	15 69 337
GB	11 89 395
WO	92 11 952 A1

54 Beschichtetes(r) Papier/Karton mit geringer Durchlässigkeit für gasförmige Stoffe und dessen Verwendung

57 Beschichtetes(r) Papier/Karton mit geringer Durchlässigkeit für gasförmige Stoffe mit auf dem Trägerpapier oder -karton aufgetragenen Sperrschichten aus filmbildenden Polymeren, ausgenommen Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid oder deren Copolymere und Ethylenhomopolymer, wobei auf einer der Hauptoberflächen des Trägerpapiers oder -kartons angeordnet, in einer Menge von 3 bis 20 g/m² (Trockengewicht) aufgetragene erste Schicht aus filmbildenden Polymeren eine oder mehrere 10 nm bis 200 nm dicke Metallschicht(en) und/oder Metalloxidschicht(en) und/oder SiO_x-Schicht(en), wobei x eine Zahl von 0,5 bis 2 ist, abgeschieden ist (sind) und darauf eine in einer Menge von 0,02 bis 20 g/m² (Trockengewicht) aufgetragene Deckschicht aus filmbildenden Polymeren vorhanden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Schichten des filmbildenden Polymeren ein oder mehrere Copolymer(e) oder Pfropfcopolymer(e) aus Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigte Bindungen und Carboxylgruppen aufweisenden Monomeren, oder carboxyliertem Styrol-Acrylatcopolymer oder carboxyliertem oder nicht carboxyliertem Acrylatpolymer oder Mischungen derselben als Hauptbestandteil des (der) filmbildenden Polymeren in der Form, in der die Carboxylgruppen nicht in Salzform vorliegen, enthalten.

DE 44 45 193 C 2

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes(r) Papier oder Karton für Verpackungszwecke, das/der eine niedrige Durchlässigkeit für gasförmige Substanzen, insbesondere Wasserdampf und/oder Sauerstoff aufweist und in den Sperrschichten kein Ethylenhomopolymer oder halogenhaltige Polymere oder Copolymere wie z. B. Polyvinylidenchlorid enthält sowie dessen Verwendung.

Verpackungsmaterialien auf Basis von Papier oder Karton, die gasundurchlässige Beschichtungen aufweisen, gehören seit langem zum Stand der Technik. Aus der GB-PS 11 89 395 ist es bekannt, auf Papierträger Sperrschichten aufzubringen, die als Pigment Kaolin und als filmbildendes Bindemittel PVC, Vinylidenchloridcopolymere, Vinylacetathomopolymer und Vinylacetatcopolymere enthalten, um die Sauerstoffdurchlässigkeit zu verringern. Die Schichten werden aus wäßriger Dispersion auf das Trägerpapier aufgebracht.

In der DE-OS 15 69 337 ist ein Verpackungsmaterial beschrieben, das auf Papier, Pergamin oder Folien als Trägermaterial Sperrschichten aufweist, die einen cyclisierten Kautschuk, ein wachsartiges Material und ein heißsiegelfähiges filmbildendes Polymer oder eine Polymermischung enthalten. Unter den Polymeren sind Ethylen/Acrylatcopolymere genannt. Das beschichtete Material hat eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit.

Die DE 15 46 441 C3 richtet sich auf ein Verpackungspapier, das eine aus wäßriger Dispersion aufgetragene Sperrschicht zur Verringerung der Wasserdampfdurchlässigkeit aufweist. Die Sperrschicht enthält eine Mischung aus Polyethylen und einem thermoplastischen elastomeren Polymer, wobei das Polymer ein hydrolysiertes Mischpolymer von Ethylen und einem Acrylsäureester ist.

In der DE 40 26 040 A1 ist ein kunststoffbeschichtetes(r) Papier/Karton beschrieben, auf das (den) durch Extrudieren eine Sperrschicht aus Polyamid aufgebracht ist. Als Haftvermittler dient eine coextrudierte Schicht aus einem Ethylen-terpolymeren mit Ethylenacrylsäureester und Maleinsäureanhydrid als Comonomeren oder einem Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren mit 3–9% Comonomergehalt.

Aus der WO 92/11952 A1 sind Lamine bekannt, bei denen auf Trägermaterialien mindestens auf einer Oberfläche eine Metallschicht und mindestens auf einer Oberfläche eine Schicht eines Vinylidenchloridcopolymeren vorhanden ist. Als Trägermaterialien sind Kunststoffe, regenerierte Cellulose und Papier genannt. Als Metalle sind Fe, Cu, Al, Ti und deren Legierungen genannt, wobei Aluminium besonders bevorzugt ist.

Aus der DE 30 24 259 C2 ist ein metallbeschichtetes Papier mit geringer Luft- und Feuchtigkeitspermeabilität bekannt. Auf einem Trägerpapier ist eine Schicht eines ionomeren Harzes aus filmbildenden Copolymeren von Ethylen und Acrylsäure oder Methacrylsäure und darauf eine 10–100 nm dicke Metallschicht aufgebracht. Die Metallschicht kann noch mit einer Schutzschicht abgedeckt sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verpackungsmaterial mit Papier oder Karton als Trägermaterial zu schaffen, das eine geringe Gasdurchlässigkeit aufweist, insbesondere für Wasserdampf und/oder Sauerstoff, jedoch keine die Umwelt belastenden Chlor enthaltenden Polymere oder beim Papierrecycling problematische Ethylenhomopolymere in vorhandenen Sperrschichten enthält.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein beschichtetes Papier oder einen beschichteten Karton mit geringer Durchlässigkeit für gasförmige Stoffe mit auf einem Trägerpapier oder -karton aufgetragenen Sperrschichten aus filmbildenden Polymeren, ausgenommen Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid oder deren Copolymere und Ethylenhomopolymer, wobei auf einer der Hauptoberflächen des Trägerpapiers oder -kartons angeordneten, in einer Menge von 3–20 g/m² (Trockengewicht) aufgetragenen ersten Schicht aus filmbildenden Polymeren eine oder mehrere 10 nm bis 200 nm dicke Metallschicht(en) und/oder Metalloxidschicht(en) und/oder SiO_x-Schicht(en), wobei x eine Zahl von 0,5 bis 2 ist, abgeschieden ist (sind) und darauf eine in einer Menge von 0,02 bis 2,0 g/m² (Trockengewicht) aufgetragene Deckschicht aus filmbildenden Polymeren vorhanden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Schichten der filmbildenden Polymeren ein oder mehrere Copolymer(e) oder Pfropfcopolymer(e) aus Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigte Bindungen und Carboxylgruppen aufweisenden Monomeren, oder carboxyliertem Styrol-Acrylatcopolymer oder carboxyliertem oder nicht carboxyliertem Acrylatpolymer oder Mischungen derselben als Hauptbestandteil des (der) filmbildenden Polymeren in der Form, in der die Carboxylgruppen nicht in Salzform vorliegen, enthalten. Vorzugsweise beträgt die aufgetragene Menge der Deckschicht 0,5 bis 15 g/m².

Die Schichten der filmbildenden Polymeren können zusätzlich noch Pigmente und übliche Hilfsstoffe enthalten. Hauptbestandteil des filmbildenden Polymeren bedeutet, daß die Schicht 70–100 Gew.%, vorzugsweise 90–100 Gew.%, des Copolymeren von Ethylen und Comonomeren mit α,β -ethylenisch ungesättigten Bindungen und Carboxylgruppe(n) und/oder carboxyliertes Styrol-/Acrylatcopolymer und/oder carboxyliertes oder nicht carboxyliertes Acrylatpolymer bezogen auf filmbildendes Polymer enthält.

Die weiteren Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung und die Verwendung des beschichteten Papiers/Kartons als Verpackungsmaterial für feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindliche Produkte, z. B. Nahrungsmittel, kosmetische Artikel oder medizinische Produkte.

Durch die erfindungsgemäße, mindestens dreischichtige Verbundbeschichtung aus zwei Schichten mit filmbildenden Polymeren und einer dazwischen angeordneten dünnen Metall- oder Metalloxidschicht wird eine sehr geringe Gasdurchlässigkeit des beschichteten Materials erreicht. Sie beträgt für Wasserdampf max. 5 g/m² und Tag, bestimmt nach DIN 53 122 bei 23°C und 100% relativer Feuchte. Vorzugsweise liegt die Wasserdampfdurchlässigkeit unter 3 g/m² und Tag. Weiterhin wurde gefunden, daß die Sauerstoffdurchlässigkeit der erfindungsgemäßen beschichteten Trägermaterialien sehr gering ist und unter 10 cm³/m² Tag bar bei 23°C und 75% relativer Feuchte (DIN 53380, Teil 3, Entwurf) liegt. Diese Sperrwirkung wird mit Gesamtauftragungsgewichten der Verbundbeschichtung von 5–30 g/m², bevorzugt 8–20 g/m², erreicht.

Überraschend wurde gefunden, daß insbesondere Ethylen-Acrylsäurecopolymere und/oder Ethylen-Methacrylsäurecopolymere und/oder carboxyliertes Styrol-Acrylsäurecopolymer und/oder carboxyliertes oder nicht carboxyliertes Acrylatpolymer in Kombination mit Metall- oder Metalloxidschichten, die zwischen den Kunst-

stoffschichten angeordnet sind, Wasserdampf- und/oder Sauerstoffdurchlässigkeiten ergeben, die mindestens so gut oder besser sind als die Sperrwirkung der bekannten Schichten aus Ethylenhomopolymer oder chlorhaltigen Polymeren.

Als Trägermaterial sind übliche sogenannte Streichrohpapiere, Karton und Echt-Pergament mit Flächengewichten von 30 g/m² bis 500 g/m², vorzugsweise 50 g/m² bis 250 g/m², geeignet. Die zu beschichtende Oberfläche des Papiers sollte vorzugsweise eine geringe Rauigkeit und somit eine hohe Glätte aufweisen, wie z. B. bei maschinenglatten Streichrohpapieren oder gestrichenen Basispapieren.

Die Metallschicht oder Metalloxidschicht oder SiO_x-Schicht mit einer Dicke von 10 nm–200 nm, vorzugsweise 20 nm bis 100 nm, kann durch einfaches oder mehrfaches thermisches Aufdampfen oder andere übliche physikalische Dampfabscheidungsverfahren (PVD-Verfahren), beispielsweise Kathodenzerstäubung geeigneter Metalle, oder im Falle von Metalloxiden, Aufbringen in einer reaktiven Atmosphäre auf das vorbeschichtete Trägermaterial aufgebracht werden. Geeignete Metalle sind beispielsweise Aluminium, Nickel, Kupfer, Zink oder deren Legierungen; geeignete Oxide sind z. B. Aluminiumoxid oder Siliciumoxid (SiO_x), wobei x = 0,5 bis 2 ist, sowie Mischoxide der Metalle.

Im Falle von Metallschichten hat die Schicht vorzugsweise einen spezifischen Oberflächenwiderstand von unter 10 Ohm/cm². Ganz besonders bevorzugt ist die Metallschicht aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

Abscheiden derartiger Schichten durch thermisches Aufdampfen oder Kathodenzerstäubung unter vermindertem Druck ist eine dem Fachmann gut bekannte Beschichtungstechnik, wobei im vorliegenden Falle unter den üblichen Bedingungen gearbeitet werden kann, um die erfindungsgemäße Schichtdicke zu erreichen. Die Schicht kann auch durch Mehrfachabscheidung ausgebildet werden. Bei Mehrfachabscheidung können die gleichen oder unterschiedlichen Metalle und/oder Metalloxide und/oder SiO_x abgeschieden werden.

Beide, die erste und die Deckschicht, enthalten als Hauptbestandteil des (der) filmbildenden Polymeren ein oder mehrere Copolymer(e) oder Pfropfcopolymer(e) aus Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigte Bindungen und Carboxylgruppen aufweisenden Monomeren. Der Gehalt des carboxylgruppenhaltigen Comonomeren kann, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.%, ganz besonders bevorzugt etwa 20 Gew.% betragen. Besonders bevorzugte Comonomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Es können aber auch Ethylencopolymerisate mit anderen copolymerisierbaren carboxylgruppenhaltigen Comonomeren verwendet werden, wie z. B. Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure.

Anstelle oder in Kombination mit diesem Copolymeren können auch carboxylierte oder nicht carboxylierte Acrylatcopolymer(e) und/oder carboxyliertes Styrol-Acrylatcopolymer in den beiden Schichten verwendet werden. Die carboxylierten Styrol-Acrylsäurecopolymeren oder carboxylierten Acrylatpolymeren haben vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 50.

Es ist auch möglich, in der ersten Schicht und der Deckschicht unterschiedliche der vorstehend genannten filmbildenden Polymere zu verwenden oder zu kombinieren.

Die filmbildenden Copolymer(e) können aus der Schmelze durch Extrudieren auf Papier/Karton aufgebracht werden. Besonders bevorzugt ist jedoch das Aufbringen aus wäßriger Dispersion und anschließendes Trocknen des Striches. Die wäßrigen Dispersionen dieser Copolymer(e) haben vorzugsweise einen pH-Wert im alkalischen Bereich, der beispielsweise durch NH₄OH-Zugabe erreicht werden kann.

Das Ausbilden der Sperrschichten kann auch durch mehrfaches Aufbringen dünner Schichten bis zur gewünschten Dicke erfolgen.

Die erfindungsgemäße(n) Sperrschicht(en), die als Hauptbestandteil das (die) filmbildende(n) Polymere(n) enthält (enthalten), kann weiterhin bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Schichtgewicht, ein oder mehrere Pigment(e) oder einen oder mehrere Füllstoff(e) enthalten, wobei plättchenförmige Pigmente bevorzugt sind. Beispiele für plättchenförmige Pigmente sind Kaolin, Bentonite, Talkum. Es können aber auch TiO₂, SiO₂, Kreide und andere für die Beschichtung von Papier bekannten Pigmente verwendet oder mitverwendet werden.

Im Falle des Aufbringens der Sperrschicht aus wäßriger Dispersion werden die Pigmente der wäßrigen Polymerdispersion zugesetzt, ggf. in vordispersierter Form. Durch die Mitverwendung von Pigment(en) läßt sich die Eignung der(s) beschichteten Papiere/Kartons zum Altpapierrecycling positiv beeinflussen. Weitere Hilfsstoffe, wie sie für die Verarbeitung üblich sind, können verwendet werden. Hierzu zählen z. B. Gleitmittel, Antischaummittel, Viskositätsregler, Antistatika, Dispergierhilfsmittel, Antiabsetzmittel und Farbstoffe. Die Verwendung von größeren Mengen an Wachsen oder Fetten sollte vermieden werden, um das Einbringen des erfindungsgemäßen Papiers/Kartons in den Altpapierkreislauf zu erleichtern.

Zusammen mit dem für die erfindungsgemäße Ausbildung der Verbundbeschichtung wesentlichen bereits genannten speziellen filmbildenden Polymeren können noch damit verträgliche andere filmbildende Polymere mitverwendet werden. Als weitere filmbildende Polymere für die Sperrschichten eignen sich grundsätzlich eine Vielzahl von Polymeren, die aufgrund der zu erzielenden Eigenschaften ausgesucht werden.

Von den anderen Polymeren oder Copolymeren sind Ethylenhomopolymer, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid oder deren Copolymer(e) ausgenommen. Diese zusätzlichen weiteren filmbildenden Polymeren/Copolymeren können ausgewählt sein aus wasserlöslichen filmbildenden Polymeren wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, oder aus Kunststoffdispersionen, bestehend aus (Meth)acrylestercopolymeren, Styrol-Butadiencopolymeren, Styrol-Acrylatcopolymeren, Styrol-Butadien-Acrylnitrilcopolymeren, Vinylacetat-(co)polymeren.

Enthält die erste aufzubringende Schicht ein derartiges Polymer, ist es erforderlich, daß diese Schicht metallisierbar, bzw. mit Metalloxid bedampfbare ist. Hierfür ist eine möglichst lochfreie Schicht auf dem Trägermaterial zu erzeugen, auf dessen Oberfläche das aufgedampfte oder gesputterte Material gut haftet und chemisch nicht verändert wird.

Enthält die Deckschicht ein derartiges Polymer, so sind Schichten von 1 g/m² bis 20 g/m² (Trockengewicht), die heißsiegelfähig sind, mit guter Haftung zur aufgedampften Schicht bevorzugt. Die Deckschichten sind weiterhin zum Schutz der aufgedampften Schicht vorgesehen.

Auf die Deckschicht kann weiterhin eine Bedruckung, eine Lackierung z. B. mit einem Nitrocellulose- oder Polyurethanlack aufgebracht sein sowie ein Haft- oder Kaschierkleber zu einer anschließenden Kaschierung des beschichteten Materials mit einem weiteren Papier oder Karton aufgebracht sein, z. B. ein haftklebendes Polyacrylat oder Polyvinylacetat oder z. B. ein üblicher Polyurethankaschierkleber.

Die erfindungsgemäßen Barrierepapiere/-kartons eignen sich zum Verpacken von empfindlichen Gütern, insbesondere Lebensmittel, die z. B. vor Wasserdampf oder Sauerstoff oder beidem geschützt werden sollen. Hierfür können aus dem Barrierepapier Verpackungen hergestellt werden, bei denen insbesondere die Beschichtung innen, also zum Packgut angebracht ist. In diesem Fall kann eine Verpackung z. B. durch Siegelung der äußeren filmbildenden Schicht gegen sich selbst oder ein anderes Packmaterial erfolgen. Der Schutz des Packgutes ist jedoch auch gegeben, wenn die Beschichtung auf der dem Packgut abgewandten Papierseite angebracht ist.

Weiterhin kann das Papier/der Karton auf einer oder beiden Seiten mit weiteren Beschichtungen, z. B. Lackierungen oder Bedruckungen, versehen oder mit weiteren Papieren oder Kartons kaschiert sein.

Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Barrierepapiers/-kartons mit ausgezeichneten Barriereeigenschaften für Gase erhält man Verpackungen, die kostengünstig hergestellt werden können, fettbeständig, aromadicht, heißsiegelbar und knick- und falzbeständig sind. Bei der Verpackung von Lebensmitteln tritt keine sensorische Beeinflussung des Packgutes auf. Durch die Metallisierung mit z. B. Aluminium erhält man lichtdichte Verpackungen mit oder ohne metallischem Aussehen, je nach Wahl der Deckschicht. Durch Verwendung von Metalloxiden als dünner Zwischenschicht kann man transparente Beschichtungen erhalten.

Die Barrierepapiere sind umweltneutral und lassen sich ohne Rückstände und ohne Auftreten von halogenhaltigen Gasen verbrennen. Sie sind insbesondere für das Altpapierrecycling ohne zusätzliche Maßnahmen geeignet, insbesondere bei Verwendung von Pigmenten. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen aus Ethylencopolymer können auch z. B. bei $\text{pH} > 10$ und erhöhter Temperatur ($> 40^\circ\text{C}$) redispersiert werden, wobei die Papierfasern für das Altpapierrecycling frei werden.

Meßmethoden

Wasserdampfdurchlässigkeit:

Die Wasserdampfdurchlässigkeit WDD wurde nach DIN 53122 Teil 2 bestimmt. Abweichend von den dort angegebenen Klimabedingungen wurde 23°C und 100% relative Feuchte gewählt. Man erhält Werte in g Wasser pro m^2 und Tag. Die Beschichtungsseite der Proben wurde dem trockenen Stickstoffstrom zugewandt.

Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Sauerstoffdurchlässigkeit (OxTr) in cm^3/m^2 Tag bar wurde nach DIN 53380 Teil 3 (Entwurf) bei 23°C und 75% relativer Feuchte bestimmt. Die Beschichtungsseite der Proben wurde dem Stickstoffstrom zugewandt.

Transparenz

Die visuelle Transparenz der Proben wurde mittels eines Densitometers McBeth TD 528 (Wratten-Filter Nr. 106) bestimmt.

Oberflächenwiderstand/Schichtdicke der Metallisierung

Der Oberflächenwiderstand/Schichtwiderstand wurde mittels 4-Punkt-Messung mit 1 V, 5 mm Elektrodenabstand untersucht. Die Schichtdicke erhält man aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Verpackungsrundschau 44 (1993), 4, 23...28).

Die Erfindung wird anhand von folgenden Beispielen noch näher beschrieben:

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Ein maschinenglattes Streichrohpapier von 70 g/m^2 wird mit einer 25%igen wäßrig ammoniakalischen Dispersion eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisats mit einem Acrylsäuregehalt von 20 Gew.% (z. B. Tecseal E 712 der Trüb-Chemie) mittels eines Rollrakels beschichtet und bei 130°C für 2 min in einem Trockenschrank getrocknet.

Der Trockenfilmauftrag beträgt 10 g/m^2 . Die Barriere gegen Wasserdampf und Sauerstoff ist ungenügend (siehe Tabelle 1).

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einem Trockenfilmauftrag von 20 g/m^2 durchgeführt. Die Barrierewirkung gegen Wasserdampf ist trotz des hohen Kunststoffauftrags relativ schlecht (Tabelle 1), die Barrierewirkung gegen Sauerstoff ungenügend.

DE 44 45 193 C2

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch aus Beispiel 2 wird mit einer wäßrigen Styrol-Butadien-Dispersion (z. B. Styrofan-Dispersion DS 2306 (50%ig) der BASF) durchgeführt. Bei einem Trockenfilmauftrag von $10,4 \text{ g/m}^2$ ist die Barrierewirkung gegen Wasserdampf und Sauerstoff gering (Tabelle 1).

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Das beschichtete Papier aus Beispiel 3 wird auf der beschichteten Seite im Hochvakuum mit einer Aluminiumschicht von ca. 70 nm zu einem Oberflächenwiderstand von 1 Ohm/cm^2 bedampft. Eine Deckschicht von 10 g/m^2 Trockenfilmauftrag (Styrofan DS 2306) wird danach auf die Metallisierung aufgebracht. Die Wasserdampf- und Sauerstoffbarrierewirkung ist gegenüber Beispiel 3 verbessert, jedoch immer noch ungenügend (Tabelle 1).

Beispiel 5

Ein maschinenglattes Streichrohpapier von 70 g/m^2 wird mit einer 25%igen, ammoniakalischen Dispersion von $\text{pH} = 9$ eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisats mit einem Acrylsäureanteil von 20 Gew. % (z. B. Tecseal E 712 der Trüb-Chemie) mittels eines Rollrakels beschichtet und bei 130°C für 2 min in einem Trockenschrank getrocknet. Der Trockenfilmauftrag der ersten Schicht beträgt 10 g/m^2 . Auf der beschichteten Seite des Papiers wird Aluminium in einer Schichtdicke von ca. 80 nm und einem Oberflächenwiderstand unter 1 Ohm/cm^2 im Vakuum aufgedampft. Auf die Aluminiumschicht wird eine Deckschicht mit einem Trockenfilmauftrag von 10 g/m^2 aufgebracht, die dieselbe Zusammensetzung aufweist und in gleicher Weise wie die erste Schicht aufgebracht wird. Das erhaltene Barrierepapier weist ausgezeichnete Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Sauerstoff auf (Tabelle 1).

Beispiel 6

Der Versuch wird, wie in Beispiel 5 beschrieben, durchgeführt, jedoch mit einem Trockenfilmauftrag der ersten Schicht von 20 g/m^2 , die durch zweimaligen Auftrag von 10 g/m^2 erhalten wurde.

Das erhaltene Barrierepapier weist ausgezeichnete Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Sauerstoff auf (Tabelle 1).

Beispiel 7

Ein maschinenglattes Streichrohpapier von 60 g/m^2 wird mit einer wäßrig ammoniakalischen Dispersion von $\text{pH} = 9,5$, bestehend aus einer Mischung eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisates (20 Gew. % Acrylsäure) mit handelsüblichem, pulverförmigem Talkum im Verhältnis 60 : 40 (bezogen auf Festanteil) mittels einer Streichmaschine beschichtet. Die Beschichtungsmasse mit einem Feststoffgehalt von 35% wird dabei mit einer Walze auf das Papier aufgetragen und kurz darauf mittels eines Rollrakels oder einer Luftbürste zur gewünschten Auftragsmenge dosiert. Das so beschichtete Papier wird in mehreren Heißluft-Trocknersektionen bei 100°C bis 130°C bis zu einer Endfeuchte von 4,5% getrocknet. Der Trockenfilmauftrag dieser ersten Schicht beträgt 6 g/m^2 . Auf der beschichteten Seite des Papiers wird Aluminium in einer Schichtdicke von 60 nm und einem Oberflächenwiderstand von 1 Ohm/cm^2 in einem Vakuummetallisierer für bahnförmige Materialien der Firma Leybold aufgedampft. Auf die Aluminiumschicht wird eine Deckschicht mit einem Trockenfilmauftrag von 4 g/m^2 in gleicher Art und Weise wie die erste Schicht aufgebracht. Das erhaltene Barrierepapier weist bei einem Gesamtauftrag von 10 g/m^2 ausgezeichnete Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Sauerstoff (Tab. 1) auf. Das Papier kann ohne Probleme dem Altpapierrecycling zugeführt werden.

Beispiel 8

Die Beschichtung des maschinenglatten Streichrohpapiers von 60 g/m^2 wird durchgeführt wie in Beispiel 7. Die erste Schicht wird jedoch im Unterschied zu Beispiel 7 mit einem Trockenfilmauftrag von 13 g/m^2 durch zweifache Beschichtung mit ca. $6,5 \text{ g/m}^2$ aufgebracht, die Deckschicht durch Beschichtung mit einer Trockenfilmauftrag von 11 g/m^2 aufgebracht. Das erhaltene Barrierepapier weist ausgezeichnete, gegenüber Beispiel 7 noch weiter verbesserte Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Sauerstoff auf (Tab. 1). Das Papier kann ohne Probleme dem Altpapierrecycling zugeführt werden.

Beispiel 9

Ein gestrichenes Streichrohpapier von 67 g/m^2 wird mit einer 32%igen wäßrig ammoniakalischen Dispersion mit $\text{pH} = 9,0$ eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisats mit einem Acrylsäuregehalt von 20 Gew. % (z. B. Tecseal E 799 der Trüb-Chemie) mittels eines Rollrakels beschichtet und bei 130°C für 2 min in einem Trockenschrank getrocknet. Der Trockenfilmauftrag beträgt 16 g/m^2 . Auf der beschichteten Seite des Papiers wird Aluminium in einer Schichtdicke von ca. 80 nm im Vakuum aufgedampft. Auf die Aluminiumschicht wird eine heißsiegelfähige Deckschicht mit einem Trockenfilmauftrag von 7 g/m^2 aus wäßriger Dispersion eines carboxylierten Acrylat-Copolymeren (Glasübergangstemperatur -5°C , Säurezahl 25, Feststoff 48%), dem geringe Mengen Entschäumer und Antiblockmittel zugegeben wurden, aufgebracht. Das erhaltene Barrierepapier weist ausgezeichnete Sperrwirkung gegen Wasserdampf auf (Tab. 1) und ist bei ca. 120°C heißsiegelfähig mit der Beschichtungsseite

gegen Papier oder Beschichtungsseite gegen Beschichtungsseite.

Beispiel 10

Ein 60 g/m² Echt-Pergamentpapier wird wie in Beispiel 9 mit einer ersten Schicht aus wäßriger Dispersion eines carboxylierten Styrol-Acrylat-Copolymeren (Glasübergangstemperatur 22°C, Säurezahl 65, Feststoff 46%) zu 10 g/m² Trockenfilmauftrag beschichtet und daraufhin mit Aluminium metallisiert. Auf die Metallschicht wird daraufhin ein Trockenfilmauftrag von 10 g/m² derselben carboxylierten Styrol-Acrylat-Dispersion aufgebracht. Das erhaltene Barrierepapier weist ausgezeichnete Sperrwirkung gegen Wasserdampf auf (Tabelle 1) und ist bei 120°C heißsiegelfähig.

Beispiel 11

Das beschichtete und metallisierte Papier aus Beispiel 5 wird auf der Metallschicht mit einer Deckschicht eines Ethylen-Methacrylsäure-Copolymeren mit einem Methacrylsäuregehalt von 15% aus wäßriger ammoniakalischer Dispersion bei pH 10 mittels eines Rollrakels beschichtet und bei 120°C über 2 min im Trockenschrank getrocknet. Der Trockenauftrag der Deckschicht beträgt 10 g/m². Das erhaltene Barrierepapier ist heißsiegelfähig bei 120°C und weist ausgezeichnete Sperrwirkung gegen Wasserdampf auf (Tab. 1).

Tabelle 1

Meßwerte zu den Beispielen

Beispiel	WDD (g/m ² 24 h)	OxTr (cm ³ /m ² 24 h bar)	Transparenz (%)
1 Vergleich	40	1200	> 15
2 Vergleich	13	530	> 15
3 Vergleich	40	260	> 15
4 Vergleich	25	100	< 1
5	0,5	8	< 1
6	0,4	3	< 1
7	3,3 - 4,6	8	< 1
8	1,2 - 1,5	6	< 1
9	1,8		< 1
10	1,7		< 1
11	3,8		< 1

Patentansprüche

1. Beschichtetes(r) Papier/Karton mit geringer Durchlässigkeit für gasförmige Stoffe mit auf dem Trägerpapier oder -karton aufgetragenen Sperrschichten aus filmbildenden Polymeren, ausgenommen Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid oder deren Copolymere und Ethylenhomopolymer, wobei auf einer der Hauptoberflächen des Trägerpapiers oder -kartons angeordneten, in einer Menge von 3 bis 20 g/m² (Trockengewicht) aufgetragenen ersten Schicht aus filmbildenden Polymeren eine oder mehrere 10 nm bis 200 nm dicke Metallschicht(en) und/oder Metalloxidschicht(en) und/oder SiO_x-Schicht(en), wobei x eine Zahl von 0,5 bis 2 ist, abgeschieden ist (sind) und darauf eine in einer Menge von 0,02 bis 20 g/m² (Trockengewicht) aufgetragene Deckschicht aus filmbildenden Polymeren vorhanden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Schichten des filmbildenden Polymeren ein oder mehrere Copolymer(e) oder Pfropfcopolymer(e) aus Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigte Bindungen und Carboxylgruppen aufweisenden Monomeren, oder carboxyliertem Styrol-Acrylatcopolymer oder carboxyliertem oder nicht carboxyliertem Acrylatpolymer oder Mischungen derselben als Hauptbestandteil des (der) filmbildenden Polymeren in der

Form, in der die Carboxylgruppen nicht in Salzform vorliegen, enthalten.

2. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgebrachte Menge der Deckschicht 0,5 bis 15 g/m² beträgt.

3. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Comonomere von Ethylen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.

4. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht oder die Deckschicht als filmbildende(s) Polymer(e), bezogen auf filmbildende(s) Polymer(e), 70 bis 100 Gew.% Ethylen(Meth)acrylsäurecopolymer und/oder carboxyliertes Styrol-Acrylatcopolymer und/oder carboxyliertes oder nicht carboxyliertes Acrylatpolymer und 0 bis 30 Gew.% eines oder mehrerer filmbildenden(r) Polymere(n) oder Copolymere(n), ausgewählt aus Styrol-Acrylatcopolymeren, Styrol-Butadiencopolymeren, Styrol-Butadien-Acrylnitrilcopolymeren, (Meth)acrylatestercopolymeren, Vinylacetat(co)polymeren, Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol, enthält.

5. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht und/oder die Deckschicht 0 bis 60 Gew.% bezogen auf Gesamtgewicht der Schicht, ein oder mehrere Pigment(e) oder einen oder mehrere Füllstoff(e) enthält.

6. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer aus Ethylen und α,β -ethylenisch ungesättigte Bindungen und Carboxylgruppen aufweisenden Monomeren 5 bis 30 Gew.% dieses Comonomeren enthält.

7. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment oder Füllstoff ein plättchenförmiges Pigment vorhanden ist.

8. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschicht(en) oder Metalloxidschicht(en) aus einem Metall und/oder Metalloxid von Al, Cu, Ni, Zn oder deren Legierungen besteht(en).

9. Beschichtetes(r) Papier/Karton nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschicht einen spezifischen Oberflächenwiderstand von $< 10 \text{ Ohm/cm}^2$ aufweist.

10. Verwendung des beschichteten Papiers/Kartons nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Verpacken von feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichem Gut.